

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 1)

(11)特許番号

特許第3489030号  
(P3489030)

(45)発行日 平成16年1月19日(2004.1.19)

(24)登録日 平成15年11月7日(2003.11.7)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 4 B 35/46

識別記号

F I

C 0 4 B 35/46

B

請求項の数2(全6頁)

(21)出願番号 特願2002-126553(P2002-126553)

(22)出願日 平成14年4月26日(2002.4.26)

審査請求日 平成14年7月8日(2002.7.8)

(73)特許権者 592193753

福田 勉

兵庫県加古川市上荘町国包785番地の1

(73)特許権者 595044029

福田 匡洋

京都府宇治市楓島町目川52番地 朝日ブ  
ラザ向島南105号

(73)特許権者 599147115

福田 匡晃

兵庫県加古川市上荘町国包785-1

(72)発明者 福田 勉

兵庫県加古川市上荘町国包785-1

(74)代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外8名)

審査官 大橋 賢一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】チタン酸アルミニウム系焼結体の製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 $TiO_2$  40~50モル%と $Al_2O_3$  60~50モル%からなる混合物100重量部に対して、化学式： $(Na_xK_{1-x})AlSi_xO_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ )で表されるアルカリ長石を1~10重量部、並びにMgを含むスピネル型構造の酸化物、MgCO<sub>3</sub>及びMgOからなる群から選ばれた少なくとも一種の成分を1~10重量部配合してなる原料混合物から形成された成形体を、1300~1700°Cで焼成することを特徴とするチタン酸アルミニウム系焼結体の製造方法。

【請求項2】化学式： $(Na_xK_{1-x})AlSi_xO_4$ において、 $0 < 1 \leq x \leq 1$ の範囲のアルカリ長石を用いる請求項1に記載のチタン酸アルミニウム系焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

2

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、チタン酸アルミニウム系焼結体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】チタン酸アルミニウム焼結体は、熱膨張係数が小さく、耐食性に優れた焼結体であり、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、銑鉄などの熔湯用の容器、取り鍋、トユなどの材料として使用した場合に、耐スラグ湿潤性、耐食性、耐スポーリング性等について優れた特性を発揮する耐熱材料として知られている。しかしながら、チタン酸アルミニウム焼結体は、焼結体を構成する結晶粒に熱膨張係数の異方性があるために、加热、冷却に伴って結晶粒子界面に応力によるズレが生じ易く、微少クラックや空隙が進行して、機械的強度が低下し易いという欠点がある。

【0003】このため、従来のチタン酸アルミニウム焼結体は、強度が不十分であり、特に、高温下において負荷がかかる用途に用いる場合には、十分な耐用性を発揮することができない。

【0004】また、チタン酸アルミニウムは、1280℃以下では不安定であり、800～1280℃程度の温度域で使用するとTiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に分解し易く、この温度域では継続使用することが難しい。

【0005】チタン酸アルミニウムの焼結性を向上させて熱分解を抑制するために、二酸化珪素等の添加剤を原料に加えて焼成することが行われている。しかしながら、この場合には、得られる焼結体の耐火度が低下し易く、1400℃程度以上の高温で使用可能な耐火度と機械的強度を併せ持ったチタン酸アルミニウム焼結体を得ることはできない。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の主な目的は、熱膨張係数が小さく耐食性が良好であるというチタン酸アルミニウム焼結体の本来の特性を維持しつつ、機械的強度を実用レベルまで向上させ、且つ高温下においても安定に使用可能なチタン酸アルミニウム系焼結体を提供することである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記した如き課題に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、二酸化チタンとアルミナからなる原料粉末を焼結させてチタン酸アルミニウム焼結体を得る際に、特定のアルカリ長石、並びにMgを含むスピネル型構造の酸化物、MgCO<sub>3</sub>及びMgOからなる群から選ばれた少なくとも一種の成分を原料粉末中に存在させることによって、Mgを含む成分とアルカリ長石とが相乗的に作用して、チタン酸アルミニウムが本来有する低熱膨張性を損なうことなく、機械的強度が大きく向上し、同時に熱分解耐性も向上して非常に高い耐火度を有するチタン酸アルミニウム焼結体が得られることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、下記のチタン酸アルミニウム系焼結体の製造方法を提供するものである。1. TiO<sub>2</sub> 40～50モル%とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 60～50モル%からなる混合物100重量部に対して、化学式：(Na<sub>x</sub>K<sub>1-x</sub>) AlSi<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> (0≤x≤1) で表されるアルカリ長石を1～10重量部、並びにMgを含むスピネル型構造の酸化物、MgCO<sub>3</sub>及びMgOからなる群から選ばれた少なくとも一種の成分を1～10重量部配合してなる原料混合物から形成された成形体を、1300～1700℃で焼成することを特徴とするチタン酸アルミニウム系焼結体の製造方法。2. 化学式：(Na<sub>x</sub>K<sub>1-x</sub>) AlSi<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>において、0.1≤x≤1の範囲のアルカリ長石を用いる上記項1に記載のチタン酸アルミニウム系焼結体の製造方法。3. 上記項1又は2の

方法で得られるチタン酸アルミニウム系焼結体。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明のチタン酸アルミニウム系焼結体の製造方法は、TiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む混合物に、化学式：(Na<sub>x</sub>K<sub>1-x</sub>) AlSi<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> (0≤x≤1) で表されるアルカリ長石、並びにMgを含むスピネル型構造の酸化物、MgCO<sub>3</sub>及びMgOからなる群から選ばれた少なくとも一種の成分を添加したものを原料として用い、これから形成された成形体を、1300～1700℃で焼成する方法である。

【0010】原料として用いるTiO<sub>2</sub>及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>としては、焼成によりチタン酸アルミニウムを合成できる成分であれば特に限定ではなく、通常、アルミナセラミックス、チタニアセラミックス、チタン酸アルミニウムセラミックス等の各種セラミックスの原料として用いられているものの内から適宜選択して用いればよい。

【0011】TiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、TiO<sub>2</sub> 40～50モル%とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50～60モル%の割合で用いればよく、TiO<sub>2</sub> 45～50モル%とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 55～60モル%の割合で用いることが好ましい。特に、上記した配合割合の範囲内において、TiO<sub>2</sub>に対するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のモル比を1以上とすることによって、液相の共存を防ぐことが可能になる。

【0012】添加剤として用いるアルカリ長石は、化学式：(Na<sub>x</sub>K<sub>1-x</sub>) AlSi<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> で表されるものであり、式中xは、0≤x≤1である。特に、上記した化学式において、0.1≤x≤1の範囲が好ましく、0.15≤x≤0.85の範囲がより好ましい。この様な範囲のx値を有するアルカリ長石は、融点が低く、チタン酸アルミニウムの焼結促進に特に有効である。

【0013】アルカリ長石の使用量は、TiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の合計量100重量部に対して、1～10重量部程度とすればよく、3～4重量部程度とすることが好ましい。

【0014】本発明では、Mgを含むスピネル型構造を有する酸化物、MgCO<sub>3</sub>及びMgOについては、いずれか一種のみを用いても良く、或いは、二種以上を混合して用いても良い。これらの内で、Mgを含むスピネル型構造を有する酸化物としては、例えば、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、MgTiO<sub>4</sub>などを用いることができる。この様なスピネル型構造を有する酸化物としては、天然鉱物を用いても良く、或いは、MgOとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む原料、MgOとTiO<sub>2</sub>含む原料等を焼成して得たスピネル型酸化物を用いてもよい。また、異なる種類のスピネル型構造を有する酸化物を二種以上混合して用いても良い。

【0015】Mgを含むスピネル型構造の酸化物、MgCO<sub>3</sub>及びMgOからなる群から選ばれた少なくとも一種の成分（以下、「Mg含有成分」という）の使用量は、TiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の合計量100重量部に対して、1～10重量部程度とすればよく、3～6重量部程

度とすることが好ましい。

【0016】また、本発明方法では、アルカリ長石中のSiと、Mg含有成分に含まれるMgとの割合は、Si/Mg（モル比）が0.9～1.1程度の範囲内であることが好ましく、0.95～1.05程度の範囲内であることがより好ましい。

【0017】本発明の方法によれば、TiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む混合物に、上記したMg含有成分と、アルカリ長石を添加剤として配合し、この混合物を所定の形状に成形し、焼成することによって、機械的強度が大きく、熱分解耐性も良好な耐火性に優れたチタン酸アルミニウム系焼結体を得ることができる。

【0018】本発明方法によって機械的強度と熱分解耐性がともに良好な焼結体が得られる理由については、明確ではないが次の様に推測される。

【0019】即ち、焼成によってチタン酸アルミニウムが形成される際に、アルカリ長石中のSiが結晶格子に固溶してAlと置換する。SiはAlよりイオン半径が小さいために周囲の酸素原子との結合距離が短くなり、格子定数は、純粋なチタン酸アルミニウムと比べて小さい値となる。その結果、得られる焼結体は、結晶構造が安定化して、機械的強度が向上し、更に、非常に高い熱的安定性を示すものとなって耐火度が大きく向上するものと考えられる。

【0020】一方、添加剤としてMg含有成分を用いることによって、緻密な焼結体を得ることができ、純粋なチタン酸アルミニウムと比べて非常に高い機械的強度を有する焼結体を形成できる。

【0021】本発明方法では、この様な作用を有するアルカリ長石とMg含有成分を添加剤として同時に用いることによって、アルカリ長石に含まれるSiと、Mg含有成分に含まれるMgが、チタン酸アルミニウム中において、主としてAlのサイトを置換すると予想される。これらの元素を単独で添加した場合には、本来三価で電荷のバランスが保たれているAlのサイトに、二価（Mg）あるいは四価（Si）の元素が置換することになり、焼結体は電荷のバランスを保つために、Mgを添加した場合には、酸素が系外へと放出されて酸素欠損を生じて電荷のバランスを保ち、Siを添加した場合には、Siは四価であるために、本来四価のTiが三価に還元することにより電荷のバランスをとるものと考えられる。本発明では、MgはAlと比べて電荷が1小さく、SiはAlと比べて電荷が1大きいために、アルカリ長石とMg含有成分を同時に加えることによって電荷のバランスをとることができ、他の焼成体構成元素に影響を及ぼすことなく、固溶することができるものと考えられる。特に、この場合、両者の割合が等モル数に近い場合には、単独で添加した場合と比べて、より安定に添加物が存在できると考えられる。これらの理由により、両者が相乗的に作用して、単独で用いた場合と比べて強度が

大きく向上し、チタン酸アルミニウムが本来有する低熱膨張性を損なうことなく、実用的レベルを超える高い機械的強度を有するものとなり、同時に熱分解耐性も向上して非常に高い耐火度を有するチタン酸アルミニウム焼結体が形成されるものと思われる。

【0022】TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、アルカリ長石、並びにMg含有成分を含む原料混合物は、充分に混合し、適当な粒径に粉碎した後、所定の形状に成形すれば良い。

【0023】原料混合物の混合・粉碎方法については、特に限定的ではなく常法に従えば良く、例えば、ボールミル、媒体攪拌ミル等を用いて混合・粉碎を行えばよい。

【0024】原料混合物の粉碎の程度については特に限定はないが、通常、1μm程度以下に粉碎すればよく、二次粒子が形成されないようにすれば、できるだけ小さい粒径まで粉碎することが好ましい。

【0025】原料混合物には、更に、必要に応じて、成形助剤を配合することができる。成形助剤としては、成形方法に応じて、従来から使用されている公知の成分を用いればよい。

【0026】この様な成形助剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、マイクロワックスエマルジョン、カルボキシメチルセルロース等のバインダー、ステアリン酸エマルジョン等の離型剤、n-オクチルアルコール、オクチルフェノキシエタノール等の消泡剤、ジエチルアミン、トリエチルアミン等の解膠剤等を用いることができる。

【0027】成形助剤の使用量についても特に限定的ではなく、成形方法に応じて従来と同様の配合量範囲から適宜選択すればよい。例えば、鉄込み成形用の成形助剤としては、TiO<sub>2</sub>及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の合計量100重量部に対して、バインダーを0.2～0.6重量部程度、解膠剤0.5～1.5重量部程度、離型剤（固体分量）を0.2～0.7重量部程度、消泡剤を0.5～1.5重量部程度用いることができる。

【0028】原料混合物の成形方法についても特に限定ではなく、例えば、プレス成形、シート成形、鉄込み成形、押し出し成形、射出成形、CIP成形等の公知の成形方法を適宜採用すればよい。

【0029】焼成温度については、1300～1700℃程度、好ましくは1350～1450℃程度とすればよい。

【0030】焼成雰囲気については特に限定ではなく、通常採用されている大気中等の含酸素雰囲気、還元雰囲気、不活性雰囲気の何れでも良い。

【0031】焼成時間については特に限定ではなく、成形体の形状などに応じて、充分に焼結が進行するまで焼成すれば良く、通常は、上記した温度範囲に1～10時間程度維持すればよい。焼成の際の昇温速度及び降温速度についても、特に限定ではなく、焼結体にクラックが入ら

ないような条件を適宜設定すればよい。

【0032】本発明方法によって得られる焼結体は、上記した様な特徴を有するものであり、高い機械的強度と低熱膨張率を兼ね備え、しかも結晶構造が安定化していることにより、優れた耐分解性を有するものとなり、耐火度についても高い値を示すものとなる。その結果、数百度から1600°C程度の高温下においても、チタン酸アルミニウムの分解反応が抑制されて安定に使用できる。また、曲げ強度については、従来のチタン酸アルミニウム焼結体と比べて、ほぼ6倍程度の曲げ強度である約90MPaを上回る非常に高い強度とすることが可能である。また、本発明の方法では、クラックを生じることなく焼結が可能であり、緻密な焼結体とすることができ、得られる焼結体は、耐熱衝撃性も良好となる。

【0033】本発明方法によって得られる焼結体は、溶融金属に対して極めて優れた非濡れ性及び耐食性を示し、その結果、流動する溶融金属に対してこれまでの材料では全く考えられない程の優れた耐エロージョン性を発揮できる。

【0034】本発明のチタン酸アルミニウム系焼結体は、上記した優れた特性を利用して、例えば、金属溶解ルツボ、ラドル、トユ等の高融点金属用容器、航空機用ジェットエンジンの高温部用部品、ジェットノズル、各種内燃機関のグローブラグ、シリンダー、ピストンヘッド等の高温部用部品、宇宙船等の外壁用断熱及び遮蔽板等の各種用途に用いることができ、更に、その低膨張性を利用して、LSI製造工程における印刷加工用の定盤等としても有効に利用できる。

#### 【0035】

【発明の効果】本発明の製造方法によって得られるチタン酸アルミニウム系焼結体は、チタン酸アルミニウム本来の低膨張率を維持した上で、高い機械的強度を有し、耐熱衝撃性も良好である。また、該チタン酸アルミニウム系焼結体は、耐分解性に優れ、耐火度についても高い値を示し、高温下でも安定に使用できる。

#### 【0036】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

#### 【0037】実施例1

アナタース型酸化チタン43.9重量%（50モル%）と易焼結 $\alpha$ 型アルミナ56.1重量%（50モル%）からなる混合物100重量部に対して、化学式：(Na<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>)AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>で表されるアルカリ長石を4重量部、化学式：MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>で表されるスピネルを6重量部、バインダーとしてポリビニルアルコールを0.25重量部、解膠剤としてジエチルアミンを1重量部、消泡剤としてポリプロピレングリコール0.5重量部を加え、ボールミルで3時間混合後、120°Cの乾燥機で12時間以上乾燥させて原料粉末を得た。

【0038】得られた原料粉末を150メッシュ程度に

粉碎し、60MPaの成形圧でプレスして100mm×100mm×10mmの成形体を得た。

【0039】この成形体について、下記の加熱パターン条件によって大気中で焼成した後、放冷してチタン酸アルミニウム系焼結体を得た。

（加熱パターン）

0-180°C 6時間

180°C保持 4時間（水分蒸発）

180-340°C 4時間

340°C保持 4時間（有機バインダー燃焼）

340-700°C 4時間

700°C保持 2時間（残存炭素燃焼）

700-1400°C 4時間

1400°C保持 4時間

得られた焼結体を5mm×5mm×20mmに切り出し、表面研磨を行った後、昇温速度20°C/分の条件で熱膨張係数の測定を行った。結果を下記表1に示す。

【0040】

【表1】

温度(°C)	熱膨張率(ΔL/L) %	平均熱膨張係数 ( $\times 10^{-7}/\text{K}$ )
126	-0.016	-15.55
226	-0.029	-14.26
326	-0.036	-12.13
426	-0.040	-10.10
526	-0.039	-7.87
626	-0.033	-5.47
726	-0.014	-2.07
826	0.012	1.55
926	0.036	3.85

【0041】以上の結果から明らかなように、本発明方法によって得られる焼結体は、熱膨張係数が小さく、チタン酸アルミニウム本来の低膨張性を維持したものであることが判る。

【0042】実施例2

実施例1と同様の原料を用い、焼成時の加熱パターンを下記の通りとすること以外は、実施例1と同様にしてチタン酸アルミニウム系焼結体を得た。

（加熱パターン）

0-180°C 6時間

180°C保持 4時間（水分蒸発）

180-340°C 4時間

340°C保持 4時間（有機バインダー燃焼）

340-700°C 4時間

700°C保持 2時間（残存炭素燃焼）

700-1350°C 4時間

1350°C保持 4時間

得られたチタン酸アルミニウム系焼結体を3mm×4mm×40mmに切り出し、表面研磨を行った後、3点曲げ強度を測定した。

【0043】尚、比較として、スピネルを用いることな

くアルカリ長石4重量部のみを添加剤として使用し、それ以外は実施例1と同様の配合の原料と用いて実施例2と同様の条件（焼成温度1350℃）で焼成して得た焼結体（比較例1）、アルカリ長石を用いることなくスピネル6重量部のみを添加剤として使用し、それ以外は上記した実施例1と同様の配合の原料を用いて実施例2と同様の条件（焼成温度1350℃）で焼成して得た焼結体（比較例2）についても、同様にして3点曲げ強度測定を行った。結果を下記表2に示す。

【0044】

【表2】

試料名	三点曲げ強度(MPa)
実施例2（長石及びスピネル添加）	85.7
比較例1（長石添加）	56.0
比較例2（スピネル添加）	30.3

【0045】以上の結果から明らかなように、アルカリ長石とスピネルを同時に添加して得られた実施例2のチタン酸アルミニウム系焼結体は、アルカリ長石とスピネルのいずれか一方のみを添加して得られた比較例1及び比較例2のチタン酸アルミニウム系焼結体と比べて、高い機械的強度を有することが判る。

【0046】また、実施例2のチタン酸アルミニウム系焼結体、アルカリ長石のみを添加して得られた比較例1の焼結体、及びスピネルのみを添加して得られた比較例2の焼結体について、10mm×10mm×10mmに切り出して、1000℃の大気中に保持して、チタン酸アルミニウムの残存率の経時変化をX線回折測定により求めた。尚、チタン酸アルミニウムが分解してアルミナとルチルを生じるので、ルチルの(110)(101)面の回折\*

10 \* 強度を求め、その面積の和からルチル量を定量することによって算出した。

【0047】更に、スピネルとアルカリ長石を添加することなく、それ以外は実施例1と同様の配合の原料を用い、実施例1と同様の条件（焼成温度1400℃）で焼成して得た焼結体についても、同様にしてチタン酸アルミニウムの残存率の経時変化を求めた。以上の結果を図1においてグラフとして示す。

【0048】図1から明らかなように、実施例2のチタン酸アルミニウム系焼結体は、高温で長時間放置した場合にもTiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>への分解が生じにくく、優れた熱分解耐性を有するものであることが判る。

#### 【図面の簡単な説明】

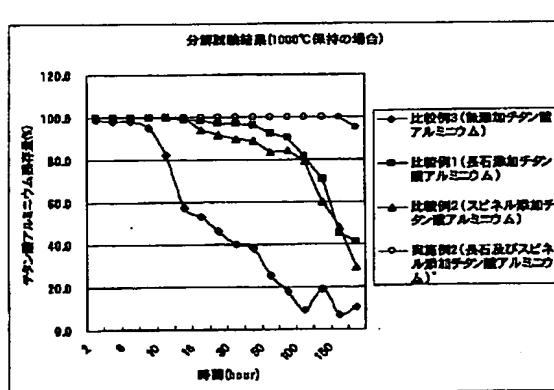
【図1】1000℃の大気中に保持した場合のチタン酸アルミニウム残存率の経時変化を示すグラフ。

#### 【要約】

【課題】熱膨張係数が小さく耐食性が良好であるというチタン酸アルミニウム焼結体の本来の特性を維持しつつ、機械的強度を向上させ、且つ高温下においても安定に使用可能なチタン酸アルミニウム系焼結体を提供する。

【解決手段】TiO<sub>2</sub> 40～50モル%とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 60～50モル%からなる混合物100重量部に対して、化学式：(Na<sub>x</sub>K<sub>1-x</sub>)Al<sub>2</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>6</sub> (0≤x≤1)で表されるアルカリ長石を1～10重量部、並びにMgを含むスピネル型構造の酸化物、MgCO<sub>3</sub>及びMgOからなる群から選ばれた少なくとも一種の成分を1～10重量部配合してなる原料混合物から形成された成形体を、1300～1700℃で焼成することを特徴とするチタン酸アルミニウム系焼結体の製造方法。

【図1】



## フロントページの続き

(72) 発明者 福田 匠洋  
京都府宇治市槇島町目川52番地 朝日ブ  
ラザ向島南105号

(72) 発明者 福田 匠晃  
兵庫県加古川市上荘町国包785-1

(72) 発明者 横尾 俊信  
京都府宇治市菟道門ノ前31-1 パデシ  
オン三室戸120号

(72) 発明者 高橋 雅英  
京都府宇治市五ヶ庄官有地 京大職員宿  
舎1棟113号

(56) 参考文献 特開 平4-280863 (J P, A)  
特開2002-145659 (J P, A)

(58) 調査した分野 (Int. Cl. 7, D B名)  
C04B 35/478